

K Ö Z L E M É N Y E K

A M. K. EGYETEM

VEGYTANI INTÉZETÉBŐL.

ELŐTERJESZTETTE

THAN KÁROLY

R. T.

(A III. osztály ülésén 1880. február 16.)

- I. A durranólég sűrűségének meghatározása. **Kalecsinszky** Sándortól.
II. A nytrosylsav néhány sójáról. Dr. **Csulak** Lajostól.
-

BUDAPEST, 1880.

A M. T. AKADÉMIA KÖNYVKIADÓ-HIVATALA.

(Az Akadémia épületében.)

I.

A durranólég sűrűségének meghatározása.

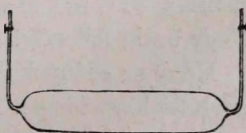
Kalecsinszky Sándor-tól.

A levegő kivételével legtöbb ismert alkatu gáz-elegy sűrűsége eddig külön nem vizsgáltatott meg, hanem szükség esetében a kevert gázok mennyiségéből és ezek sűrűségéből számíttatott az ki. Miután számos kísérletnél a gáz térfogatából annak mennyiségére következtetünk, igen érdekes tudni, vajjon nem tér-e el a gázelegyek fajsúlya az egyes elegyrészekéből számított középértékétől, a mennyiben a gázok az elegyítés után különféleképp térhetnek el a Mariotte és Gay Lussac-féle törvényektől.

E czélból Than Károly tanár ur felszólítására a hydrogen és az oxygen gáz elegyét, vagyis a durranóléget választottam.

A durranólég sűrűségét a Bunsen-féle módszer szerint határoztam meg,*) azon módosítással, hogy a kautschuk elzárás helyett, az edény mindkét oldalára, könnyű s kis üvegcsapot forrasztottam, és az edénynek a következő alakot adtam. (l. ábr.)

Ez edényen a keskenyebb üvegcső, a melyre a csap forrasztva van, azért hajlíttatott felfelé, hogy esetleg egy alkalmasan szerkesztett thermostatba is betehessük és hogy a mérlegen könnyebben elférjen.



Ennélfogva négy ilyen alakú, egyenlő térfogatu s egyenlő súlyu üvegedényt készítettem és pedig úgy, hogy a legkisebb térfogatu edényt vettem fel egységül s a többiekbe annyi üveg-

*) Bunsen Gasometrische Methoden 1877. II. Auflage 148. lap.

fonalat tettem, hogy szintén egyenlő térfogatuak legyenek; viszont a legsúlyosabb edényt egységül véve, a többiekhez a megfelelő súlyu üvegdarabot forrasztottam. Az edények pontos lemérése után (lengési módszer távcsővel) a III. és IV. számú edényeket kiszivattyúztam a Geiszler-féle higany légszivattyúval 0.2 millimeter feszélyig. Ezek tárául szolgáltak, az I. számú, a melyben üvegszál nem volt, használtatott a durranólégfelfogására, míg a II. számú a levegőre. Az edények köbtartalma 230.655 k. centimeter, súlya pedig 124.797 gr.

A durranóléget, 4 Bunsen elemmel, azon készülékből fejlesztettem, a melyet Than tanár ur használt calorimetrikus kísérleteinél. A durranólég, vizsgálatai szerint egészen tiszta volt.

Egységül a levegőt használtam, daczára annak, hogy Jolly*) a levegő méréseknél észrevette, miszerint egy liternek a súlya, az uralkodó szélirányok szerint, egy milligrammig terjedő eltéréseket mutat, tehát a levegő összetétele időnkint változik. Azért maradtam a levegőnél, mivel más gázt pl. a hidrogent, tisztán és nagyobb mennyiségben előállítani igen nagy nehézséggel jár és másodszor mert az ez által itt elkövetett hiba oly csekély, hogy elhanyagolhatjuk.

A vegytani intézet udvarából vett levegőből a szénsavat kaliumhydroxyd által, a nedvességet pedig Chlorcalcium, tömény kénsav és phosphorpentoxyd által vontam el. Ekképen előkészülve, összeállítottam a készüléket s hogy a levegő hamarabb és teljesebben kiüzessék, a Geiszler-féle higanylégszivattyúval kiszivattyúztam a levegőt s azután electrolytikus durranóléggel töltöttem meg s újból kiszivattyúztam; az ilyen kiöblítési módszer mellett biztosak lehetünk, hogy a 3-ik szivattyúzás után tiszta durranólég van a készülékben, mindamellett a gázt még egy óráig fejlesztettem.

Hogy az edényekben levő gázok tökéletesen egyensúlyba jöjjenek, és hogy idegen gáz be ne juthasson, külső végükön egy tekés csővel kötöttem össze az edényeket. A kísérlet befejeztekor a szivattyú oldala felőli csapot bezártam, míg a másikat csak mintegy 10 percz múlva, a midőn a kiegyenlítés biztosan megtörtént. A hőmérsékletet és a barometer állását is ekkor olvastam le.

*) Pogg. Ann. 1879. 4. füzet 520 lap.

A kísérleti adatok a következő táblázatban vannak összefoglalva :

	t° Celsius	B. meter	A durranó- lég súlya gr.	A levegő súlya gr.	talált sűrűség	Számolt sűrűség
1	15·68	0 7450	0·11358	0·27598	0 41140	Regault adatok szerint.
2	15·03	0 7416	0·11461	0·27794	0·41950	
3	15 30	0·7416	0·11440	0·27680	0·41306	
4	14·90	0·7473	0·11461	0·27915	0·4105	
5*)	14·88	0 7473	0·11357	0·27766	0·4090	
6	14·72	0·7427	0·11545	0·27679	0·417109	
E kísérleti adatok középértéke =					0·414314	

A fönnebbi összehasonlításból látható, hogy a közvetlen talált és számlált értékek között az eltérések oly csekélyek, hogy azok az elkerülhetlen kísérleti hibák határain belől esnek. Ennélfogva a durranólégre nézve a fönnebb jelzett célra a számított értékek használhatók.

II.

A nitrosylsav néhány sójáról.

Dr. Csulak Lajos-tól.¹⁾

E vegyületek a légenysavas és légecssavas vegyületekkel állanak a legszorosabb összefüggésben. Első ilyen vegyületet Divers²⁾ angol vegyész állított először elő. Ez egy ezüstvegyület és a következő képlettel bír: AgNO . Elméletileg ez igen fontos, mert a benne foglalt NO csoport (nitrosylcsoport) mint oly nemleges alkatrész szerepel, mely fémgyökökkel sokat képez, — addig nem volt ismeretes. — Divers után még Zorn W. foglalkozott vele és pedig oly irányban, hogy ezen csoportot szerves vegyületekbe vezette be. Én szintén ide vonatkozó vizsgálatokkal foglalkoztam és az elért eredményeket a következőkben közlöm, röviden összefoglalva :

Először én is az ezüstvegyületet állítottam elő. Erre az eljárás következő: Tömény légenysavas vagy légecssavas alkali oldatba gondos lehűtés mellett híg natriumamalgam adandó kis részletekben. A nyert oldat a hatás megszűntével ecetsavval telítendő és légenysavas ezüst adandó hozzá, mire sárga csapadék származik. De mivel ez még nem tiszta, szűrlés után újra oldani kell légenysavban vagy ammoniákban és meg kell szűrlézni. Most az oldószer telítésével újra és tisztán nyerhető a nitrosyl-ezüst vegyület. Elemzésére a következő eljárást követtem: kis üvegtekében az anyagból lemért mennyiséget hevítettem és a fejlődő gázt ismert térfogatú absorbtio-csőben felfogtam. Mivel e gáz légenyélegnek bizonyult be, a térfogat, nyomás és hőmérsék észlelése után súlymennyiségét ebből számítottam ki, a visszamaradt fémazüstöt pedig közvetlenül mér-

¹⁾ Része annak, a mi dissertatióban 50 példányban ki lett nyomva.

²⁾ Proceeding of the royal soc. XIX. 425. Chem. News 23. 206.

tem meg. Három kísérlet középértékéből a következő százalékos eredményeket nyertem:

	talált	számlált
Ag...	78 06	78 26
NO...	21 26	21 74
		<u>100 00</u>

E százalékoknak tehát AgNO képlet felel meg. A vegyület vízben és eczetsavban oldhatlan, hígított savakban és ammoniákban ellenben bomlás nélkül oldódik. Ugyane savak tömény állapotban pedig bontólag hatnak rá, mely alkalommal légenyélécs fejlődik.

Hígított sósavval *szabad nitrosylsav* származik a következő egyenlet értelmében: $\text{AgNO} + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}$ A savat azonban csak híg oldatban állíthattam elő, melyből ezüst vegyülete viszont *nyerhető*; ellenben midőn töményebb oldatát akartam nyerni, e helyett légenyélécs fejlődött, mint a fennebbi savak behatásánál tömény állapotban.

Nitrosylnatrium és nitrosylkalium. E két vegyület ugyanazon eljárás szerint nyerhető: Chlornatrium- és chlorkáliumból nitrosyl ezüst behatása által, vagy ha kaliumhydroxyd, illetőleg natriumhydroxyd oldatába a szükséges mennyiségű szabad nitrosylsav adatik.¹⁾ A származott vegyületek oldata gyengén sárgás színű, melyből töményre párolva túalaku jegeczekben válik ki a nitrosylnatrium, illetőleg nitrosylkalium. Ilyen jegeczek elemzése által a következő eredményeket nyertem.

A nitrosylnatrium százalékos alkata:

	talált	számított
Na...	30 53	32 39
NO...	43 41	42 25
H ₂ O	25 98	25 36
		<u>100 00</u>

A nitrosylkalium százalékos alkata:

	talált	számított
K...	44 59	44 83
NO...	35 42	34 48
H ₂ O	19 98	20 69

¹⁾ A nitrosylnatrium előállítására az előbbi, a nitrosylkalium előállítására pedig az utóbbi eljárást alkalmaztam.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. G. 1877: 1306; 1878: 1630 és 2217.

Hogy a talált százalékok a számítottaktól nagyobb eltérést mutatnak, leginkább annak tulajdonítható, hogy az előállítás nehézségei miatt mindég csekély mennyiségekkel kellett dolgoznom és teljes tisztaságban e miatt nehéz volt a vegyületeket előállítani. Mindazáltal e százalékokból a szokásos módon Na NO , H_2O és K NO , H_2O képletek erednek a nitrosylnatrium és nitrosylkaliumra.

Nitrosylólm. Előállítása legkönnyebben légenysavas ólomból nitrosylnatrium oldat segítségével eszközölhető, a mint tényleg én is ez eljárást követtem. A nitrosyl ólom fehér csapadék, megszáradva finom por. Vizben oldhatlan, savakban könnyen oldékony. Elemzésénél belőle az ólmot részint kén-savval, részint hevítve óloméleg alakjában határoztam meg, miután hevítve, mint az ezüstvegyület, explosioszerűleg elbomlik és sárga óloméleg marad vissza. Mindkét módon oly eredményt értem el, melynek középértékét a következő százalékok mutatják:

	talált	számított	különbség
Pb...	77·60	77 53	+ 0·07
NO..	—	22 47	—
		100·00	

Ezen százalék szerint a nitrosyl-ólm Pb (NO)_2 képpelttel bir.

A nitrosylnak, élecs- és éleg-higany vegyületei.

E vegyületek előállítására légenysavas higanyélecs és higany chloridoldatot használtam s mindkettőbe nitrosylnatriumot adtam. A kérdéses vegyületek azonban csak akkor állanak tisztán elő, ha az oldatok nem régen készültek s ezért előállításukhoz oly higanyvegyületek veendők, melyek még legcsekélyebb bomlást sem szenvedtek, ugy szintén a nitrosylnatrium is hevenyen állítandó elő. A feloldott nitrosylnatrium higanyélecs oldatban szürkés-sárga, a higanyélegoldatban pedig fehér csapadékot idéz elő. Ezek vizben és eczetsavban oldhatlanok, légenysavban oldhatók. Ez utóbbi savban oldva, belőlük a higanyt könenykéneggel választottam le és meghatároztam, mi által a következő százalékokat nyertem:

talált	számított	különbség	talált	számított	különbség
Hg. 86.37...	86.95	— 0.58	Hg 76.44...	76.93	— 0.49
NO. — ...	13.05	—	NO — ...	23.07	—
	100.00			100.00	

E százalékoknak $\text{Hg}_2(\text{NO})_2$ és $\text{Hg}(\text{NO})_2$ képletek felelnek meg.

Chlornitrosylezüst és chlornitrosylnatrium.

A nitrosyl-higanyélegnek higany chloridból való előállításánál érdekes folyamat megy végbe. Midőn a higany mind lecsapatott, úgy hogy az oldatban többé már nem mutatható ki: a csapadék fölött álló folyadékban nitrosyl foglaltatik, elemzéseim mutatják, hogy e folyamatnál a chlornitrosylnatrium kettős-vegyülete keletkezik.

E vegyület keletkezése abban is nyilvánul, hogy chlornatrium és nitrosylezüst egyenértékű elegyei nem alakíthatók át teljesen chlomezüstté és nitrosylnatriummá. Elemzés végett a nitrosylhigany leválása után nyert folyadék egy részéhez légenysavas ezüstöt adtam. A származott halványsárga csapadékot, (I) melyre a napfény nincs változtató befolyással, olvadásig hevítettem és a súlyvesztés megmérése után a visszamaradt chlomezüsből reductio által meghatároztam az ezüstöt. A folyadék egy más részletét (II) pedig bepároltam s szintén elemeztem. Eredményeim a következők:

I.			II.		
talált	számított	különbség	talált	számított	különbség
NO 10.28...	10.66	— 0.38	Na.. 40.64..	41.25	— 0.61
Ag. 76.92...	76.73	+ 0.19	Cl + NO. 58.63.	58.75	— 0.12
Cl. — ...	12.61			100.00	
	100.00				

E százalékok szerint az ezüstoldattal nyert sárgás csapadéknak Ag Cl , AgNO képlet felel meg, úgy szintén a második táblázat szerint a folyadékban NaCl , NaNO összetétellel bíró vegyület származott. Ezek szerint tehát a nitrosyl vegyületek hajlandósággal bírnak a chlorvegyületekkel kettős vegyeket képezni.

Ezekon kívül még több kísérletet tettem a nitrosylezüst és jodaethyl kölcsönös hatására vonatkozólag, melynek ered-

ményeképen csak annyit említek fel, hogy e hatásnál igen explosiv természetű gázalaku vegyület származik. Zorn épen e két vegyülettel szintén foglalkozott és a terményt azo-vegyületnek tartja.

Továbbá Menke¹⁾ egy közlemény szerint légenysavas natriumnak vasreszeléssel való összeolvasztása által Na NO , $3 \text{ H}_2\text{O}$ alakkal bíró vegyületet nyert. Én ez eljárás szerint több kísérletet tettem, de a jelzett vegyület helyett $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vegyületet nyertem, melyben a natrium és víz épen azon százalékok szerint foglaltatnak, mint Menke nitrosyl vegyületében. Midőn továbbá szénmentes vasreszeléssel tettem kísérletet, akkor az elegy explodálása által a légenysavas só teljesen natrium éleggé redukáltatott. A kísérlet azon változtatásánál pedig, hogy az elegyet nem engedtem explodálni, — a légenysavas natrium csak légecssavas sóvá redukáltatott. Mindezen tények elemzések által igazoltattak.

¹⁾ Chem. News 37, 270. Journ. of the chem. Soc 33, 401.